RESISTOR PASTE, FORMATION METHOD FOR THICK-FILM RESISTOR, AND MANUFACTURE OF THICK-FILM SUBSTRATE

Patent number:

JP11288801

Publication date:

1999-10-19

Inventor:

NOMURA TORU; KASUYA SHINOBU; KOBAYASHI

KENJI

Applicant:

DENSO CORP; NAMICS CORP

Ciassification:

- international:

H01C17/06; H01B1/22; H01C7/00; H01C17/06;

H01B1/22; H01C7/00; (IPC1-7): H01C7/00; H01B1/22;

H01C17/06

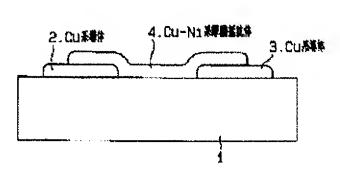
- european:

Application number: JP19980089016 19980401 Priority number(s): JP19980089016 19980401

Report a data error here

Abstract of JP11288801

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thick-film resistor of small temperature coefficient resistance(TRC), without using a material which adversely affects the environment such as lead. SOLUTION: On a ceramic substrate 1, where Cu group conductors 2 and 3 are arranged, this resistor paste for which conductive powder constituting of a mixed power (Cu/Ni=60/40 to 80/20) of copper powder and nickel powder, the glass powder of 3-20 pts.wt. to the 100 pts.wt. of the conductive powder and the copper oxide powder of 1-10 pts.wt. are disposed to a vehicle, composed of organic resin and a solvent with the ratio of conductive components of 75-90 wt.% is printed. Then, it is calcined in a nitrogen atmosphere, and a thick film substrate is manufactured. For the resistor paste, the main component of glass is composed of ZnO or BaO or both and a copper oxide consists of Cu2 O or CuO or the mixture of Cu2 O and CuO. The grain diameter of the copper powder is 0.1-2 &mu m, the grain diameter of the nickel powder is 0.1 &mu m-2 &mu m and the grain diameter of the copper oxide is 1 &mu m-10 &mu m.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-288801

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl. ⁶	戲別記号	FI
H01C 7/	00	H01C 7/00 K
H01B 1/3	22	H01B 1/22 C
H01C 17/	06	H 0 1 C 17/06 G
		審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 6 頁)
(21)出腺番号	特顧平10-89016	(71) 出顧人 000004260 株式会社デンソー
(22) 出顧日	平成10年(1998) 4月1日	愛知県刈谷市昭和町1 丁目1 番地 (71) 出願人 591252862

(72)発明者 野村 徹

爱知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

ナミックス株式会社 新潟県新潟市濁川3993番地

(72) 発明者 粕谷 忍

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

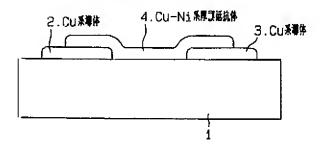
(74)代理人 弁理士 恩田 博宜

最終質に続く

(54)【発明の名称】 抵抗体ベースト、厚膜抵抗体の形成方法および厚膜基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を使用することなく抗温度係数(TCR)の小さい厚膜抵抗体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100 重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~1 0重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散したことを特徴とする窒素雰囲気焼成用抵抗体ペースト。

【請求項2】 銅とニッケルの混合比がCu/Ni=60/40~80/20である請求項1記載の抵抗体ペースト。

【請求項3】 ガラスの主成分が Z_{n} 〇または B_{n} 日、あるいは Z_{n} 0と B_{n} 日のからなり、銅酸化物が C_{n} 0 または C_{n} 0 と C_{n} 0 の混合物からなる請求項1記載の抵抗体ペースト。

【請求項4】 銅粉の粒径が $0.1\mu m \sim 2\mu m$ 、ニッケル粉の粒径が $0.1\mu m \sim 2\mu m$ 、Cu-Ni合金粉の粒径が $0.1\mu m \sim 2\mu m$ 、銅酸化物の粒径が $1\mu m \sim 10\mu m$ である請求項1記載の抵抗体ペースト。

【請求項5】 銅粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散して抵抗体ペーストとし、

このペーストを窒素雰囲気下で焼成して厚膜抵抗体を形成したことを特徴とする厚膜抵抗体の形成方法。

【請求項6】 銅とニッケルの混合比がCu/Ni=60/40~80/20である請求項5記載の厚膜抵抗体の形成方法。

【請求項7】 ガラスの主成分がZnOまたはBaO、あるいはZnOとBaOからなり、銅酸化物がCu₂OまたはCuO、あるいはCu₂OとCuOの混合物からなる請求項5記載の厚膜抵抗体の形成方法。

【請求項8】 銅粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、ニッケル粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、Cu=Ni合金粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、銅酸化物の粒径が 1μ m $\sim 10\mu$ mである請求項5記載の厚膜抵抗体の形成方法。

【請求項9】 電極材であるCu系導体を配置した基板の上に、

銅粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、 導電成分の割合が75~90重量%で分散した抵抗体ペーストを印刷する工程と、

窒素雰囲気下で焼成する工程と、を備えたことを特徴と する厚膜基板の製造方法。

【請求項10】 銅とニッケルの混合比がCu/Ni=

60/40~80/20である請求項9記載の厚膜基板の製造方法。

【請求項11】 ガラスの主成分が Z_n Oまたは B_n O、あるいは Z_n Oと B_n Oからなり、銅酸化物が C_n Oまたは C_n Oまたは C_n Oと C_n Oの混合物からなる請求項9記載の厚膜基板の製造方法。

【請求項12】 銅粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、ニッケル粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、Cu $\sim N$ i合金粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、銅酸化物の粒径が 1μ m $\sim 10\mu$ mである請求項9記載の厚膜基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、抵抗体ペースト、厚膜抵抗体の形成方法および厚膜基板の製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】厚膜抵抗体を有する厚膜基板の製造方法を図2を用いて説明する。まず、セラミック基板11の上にAg、Pd、ガラスフリットからなる貴金属ペーストをスクリーン印刷し、空気中で焼成して導体(電極)12,13を形成する。そして、その上に、RuO₂またはAg-Pdと酸化鉛系ガラスからなる抵抗体ペーストを印刷し、空気中で焼成して厚膜抵抗体14を形成している。

【0003】ここで、貴金属ペーストは高価であり、また、ハイブリッドICの回路に使用すると、はんだ食われによる部品接合部の信頼性低下、Ag(銀)のエレクトロマイグレーションが懸念される。この対策として、Ag電極の代わりにCu電極が使用される。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、Cu電極を使用した場合には酸化を防止するために窒素雰囲気下で焼成することとなり、抵抗体に従来の酸化ルテニウムまたはAg-Pdを使用すると、窒素雰囲気下で還元を受け、希望の抵抗値、抵抗温度係数(TCR)が得られにくい。

【0005】また、近年環境への対応が求められており、Pb、Cdなどの有害物質は、使用しない方向に進んでいる。そこで、この発明の目的は、鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を使用することなく抵抗温度係数(TCR)の小さい厚膜抵抗体を得ることにある。【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の窒素雰囲気焼成用抵抗体ペーストは、銅粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散したことを特徴としている。

【0007】よって、請求項5に記載のごとく、厚膜抵抗体の形成方法として、銅粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散して抵抗体ペーストとし、このペーストが窒素雰囲気下で焼成されて厚膜抵抗体が形成される。

【0008】また、請求項9に記載のごとく、厚膜基板の製造方法として、電極材であるCu系導体を配置した基板の上に、銅粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散した抵抗体ペーストが印刷される。その後に、窒素雰囲気下で焼成される。

【0009】このようにして、Cu-Ni系厚膜抵抗体として、鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を使用することなく、抵抗温度係数の小さい厚膜抵抗体を形成できる。

【0010】ここで、請求項2,6,10に記載のように、銅とニッケルの混合比を $Cu/Ni=60/40\sim80/20$ とすると、抵抗温度係数をより小さくできる。よって、温度環境の厳しい車載用とする場合に好適なものとなる。

【0011】また、請求項3,7,11に記載のように、抵抗体ペーストは、ガラスの主成分がZnOまたは BaO、あるいはZnOとBaOからなり、銅酸化物が Cu₂OまたはCuO、あるいはCu₂OとCuOの混合物からなるものとすると、より好ましいものとなる。【0012】また、請求項4,8,12に記載のように、抵抗体ペーストは、銅粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、Cu= Ni Cabの粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、Cu= Ni Cabの粒径がO0.Dabの粒径がD0.Dabの粒径がD0.Dabの粒径がD0.Dabの粒径がD0.Dabの粒径がD0.Dabのとすると、より好ましいものとなる。

[0013]

【発明の実施の形態】以下、この発明を具体化した実施の形態を図面に従って説明する。図1に、本実施形態における厚膜基板を示す。本例では車載用として使用されるものであり、厚膜抵抗体4の仕様として、抵抗温度係数(TCR)が-55℃~125℃の範囲で200ppm/℃以下を満足している。

【0014】図1に示すように、アルミナ製のセラミック基板1の上には、電極材としてのCu系導体2が形成されるとともに、Cu系導体2とは離間した位置に電極材としてのCu系導体3が形成されている。また、セラミック基板1の上には、Cu-Ni系厚膜抵抗体4が形成され、Cu系導体(電極)2とCu系導体(電極)3

との間にCu-Ni系厚膜抵抗体4が配置された構造となっている。

【0015】次に、この厚膜基板の製造方法を説明する。まず、上記Cu-Ni 系厚膜抵抗体4を形成するためのCu-Ni 系厚膜抵抗体ペーストを用意する。この抵抗体ペーストは、銅粉とニッケル粉の混合粉からなり、かつ、銅とニッケルの混合比がCu/Ni=60/40~80/20である導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散したものである。

【0016】銅粉の粒径は 0.1μ m~ 2μ mであり、 ニッケル粉の粒径は 0.1μ m~ 2μ mであり、スクリーン印刷を行う上で好ましい範囲としている。ニッケル粉の粒径として、より好ましいのは、 0.5μ m~ 1μ mの範囲である。銅粉は、硫酸銅、塩化銅の還元剤による還元銅粉、アトマイズ銅粉を分級したものが使用できる。ニッケル粉は、硫酸ニッケル、塩化ニッケルの還元ニッケル、アトマイズニッケル、カルボニッケルからの分解ニッケル、これらを溶融再結晶化した金属粉が使用できる。

【0017】ここで、Cu粉とNi粉の混合比率を変えることにより、抵抗値および抵抗温度係数(TCR)を変化させることができ、目標とする抵抗値およびTCRになるようにこの比率を適宜選択している。つまり、Cu/Ni重量比を60/40~80/20とすることにより、-55℃~125℃の範囲でTCRが200ppm/℃以下になる。

【0018】なお、銅粉とニッケル粉の混合粉にて導電性粉末を構成したが、Cu-Ni合金粉にて導電性粉末を構成してもよい。この場合、Cu-Ni合金粉の粒径は $0.1\mu m\sim 2\mu m$ とするとよい。

【0019】また、ガラス粉末は、厚膜抵抗体4をセラミック基板1に接着するためと抵抗値の調整のために必要であるが、PbやCdを含まずZnOまたはBaOまたはその両方を主成分としている。ガラスの軟化点は550~650℃、熱膨張率は85~97×10⁻⁷/℃とするのが望ましい。ここで、ガラスの軟化点は亜鉛とバリウムの割合にて調整することができる。

【 O O 2 O 】より具体的には、ガラスフリットとしては、融点5 O O ℃~8 O O ℃の硼酸亜鉛、硼酸バリウム、硼珪酸ガラスがよい。さらに、銅酸化物(粉末)は C u 2 O またはC u O、あるいはC u 2 O と C u O の混合物からなる。銅酸化物の粒径は1μm~1 O μmであり、スクリーン印刷を行う上で好ましい範囲となっている。

【0021】このように、導電性粉末、ガラス粉末、銅酸化物粉末は、ビヒクルと混練してペースト状組成物とされるが、この組成物は、100~400メッシュの印

刷スクリーンによって印刷されるので、20μm以上の 粒子がほとんどない平均粒子径1μm程度のものが特に 適している。

【0022】ビヒクルに使用される溶剤としては、テルペン系、エステルアルコール、芳香族炭化水素、エステル系溶剤が用いられる。テルペン系溶剤としては、リモネン、パラメンタン、ピナン、ターピネオール、ジヒドロターピネオール等が例示される。エステルアルコールとしては、2.2.4トリメチル1.3ペンタンジオールが例示される。芳香族炭化水素としては、キシレン、イソプロピルベンゼン、メチルシクロヘキサン、トルエンが例示される。エステル系溶剤としては、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテルが例示される。あるいは、これら溶剤のうちの複数の混合溶剤を用いてもよい。

【0023】ビヒクルに使用される有機樹脂としては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂が用いられる。セルロース系樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロースが挙げられる。アクリル系樹脂としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレートはこれらの複数の混合物、複数のモノマーの共重合体が挙げられる。アルキッド系樹脂としては、多価アルコールに2価のエチレングリコール、プロピレングリコールなど、3価のアルコールとしてグリセリン、トリメチロールプロパンなど、多価アルコールとしてジグリセリン、トリグリセリンなどが使用できる。

【0024】さらに、添加有機剤として、多塩基酸無水フタール酸、琥珀酸、マレイン酸、イタコン酸等が例示される。添加有機剤の一つである変性剤として、大豆油、桐油、脱水ひまし油等の脂肪酸、オレイン酸、ステアリン酸等が挙げられる。また、添加有機剤の一つである天然樹脂として、ロジン、セラック等が挙げられ、合成樹脂として、エステルガム、フェノール樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。

【0025】そして、厚膜基板の製造の際には、まず、図1に示すように、Cu系導体ペーストをセラミック基板1上にスクリーン印刷により塗布する。さらに、焼成して電極材であるCu系導体2、3を得る。

【0026】引き続き、前述したCu-Ni系厚膜抵抗体ペーストをセラミック基板1上にスクリーン印刷により塗布する。そして、窒素雰囲気下で焼成してCu-Ni系厚膜抵抗体4を得る。

【0027】その結果、図1に示す厚膜基板が製造される。以下、厚膜抵抗体ペーストの成分や配合を変えて抵抗値やTCRや接着強度を測定し、評価を行ったので、それを説明していく。

【0028】表1,2,3には、評価結果を示す。サンプルとしては、表1,2,3において縦の項目で表すように、実施例1~20および比較例1~3を用いた。また、この表1,2,3において、横の項目として、抵抗体ペーストの導電成分の割合(Cu-Ni含有率)、 $CuとNiの組成比率、ガラス主成分、ガラス成分の割合、銅酸化物の割合をとっている。さらに、表1,2,3の横の項目で表すように、測定項目として、面抵抗(単位;<math>m\Omega/\square$)、 $25℃~150℃でのTCR、−55℃~25℃でのTCR、接着強度(単位;<math>Kg/\square$)をとっている。

【0029】実施例1~20では、導電成分の割合(Cu-Ni含有率)は75~90wt%であり、CuとNiの比率はCu/Ni=60/40~80/20であり、ガラス量は導電性粉末100重量部に対し3~20重量部であり、銅酸化物の量は導電性粉末100重量部に対し1~10重量部である。

【0030】これに対し、比較例1ではガラス量は導電性粉末100重量部に対し1重量部であり、比較例2では、 $Cu \ge Ni$ の比率はCu / Ni = 90 / 10であり、比較例3では、 $Cu \ge Ni$ の比率はCu / Ni = 50 / 50である。

【0031】比較例1では接着強度が0.3 Kg/ \square と低くなっているが、実施例1~20では、接着強度が1.5 Kg/ \square 以上であった。また、比較例2では25 \mathbb{C} ~150 \mathbb{C} でのTCRおよび $-55\mathbb{C}$ ~25 \mathbb{C} でのTCRが、共に500ppmと大きいが、実施例1~20では、25 \mathbb{C} ~150 \mathbb{C} でのTCRが、共に200ppm以下であった。さらに、比較例3では面抵抗が $47m\Omega/\square$ と大きいが、実施例1~20では、面抵抗が $47m\Omega/\square$ 以下であった。

【0032】このように、本実施の形態は、下記の特徴を有する。

(イ)窒素雰囲気焼成用抵抗体ペーストとして、銅粉とニッケル粉の混合粉(またはCu-Ni合金粉)からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量%で分散したものを用いた。

(ロ)そして、この抵抗体ペーストを窒素雰囲気下で焼成してCu-Ni系厚膜抵抗体4を形成した。

(ハ)特に、電極材であるCu系導体2,3を配置した 基板1の上に、(イ)の抵抗体ペーストを印刷し、その 後に窒素雰囲気下で焼成して厚膜基板を製造した。

【0033】このようにすると、Cu-Ni系厚膜抵抗体4として、鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を使用することなく、抵抗温度係数(TCR)の小さい厚膜抵抗体4を形成できる。

(二)抵抗体ペーストにおける銅とニッケルの混合比を $Cu/Ni=60/40\sim80/20$ としたので、抵抗 温度係数 (TCR)をより小さくできる。よって、本実 施形態のように温度環境の厳しい車載用とする場合に好 適なものとなる。

(ホ)抵抗体ペーストにおけるガラスの主成分が Z_{nO} または B_{aO} 、あるいは Z_{nO} と B_{aO} からなり、銅酸化物が C_{u_2} Oまたは C_{uO} 、あるいは C_{u_2} Oと C_{uO}

Oの混合物からなるので、より好ましいものとなる。 (へ)抵抗体ペーストにおける銅粉の粒径が $0.1\mu m$ $\sim 2\mu m$ 、ニッケル粉の粒径が $0.1\mu m$ $\sim 2\mu m$ 、銅酸化物の粒径が $1\mu m$ $\sim 10\mu m$ であるので、より好ましいものとなる。

[0034]

【表1】

_			•						
実為何	CuNi 含有字 (wt%)	CuNit	ガラ人主成分	ガラス語	無政化學是	養統 (mΩ/□)	TCR (25~150°)	TCR (-55~25じ)	流通改良 (Kg/印)
1	75	70/30	ZnO	10	10	10	200ppm97	200ppmNT	2.2
2	80	70/30	ZnO	3	5	35	200ppm以下	7ばmqq00S	1.5
3	80	70/30	ZnD	7	5	37	200ppm以下	7⊯mqq00S	2
4	B 0	70/30	Zn0	10	5	40	200ppm以下	7₩mqrį002	2.2
5	80	60/10	Zn0	10	5	47	200ppm以下	₹Ümqti00S	2.2
6	85	80/20	Zn0	1	3	25	200ppmNT	₹ ₩ mqt;000	2
7	85	70/30	ZnO	3	10	35	200ppin以下	7以mqq005	1,5
8	85	70/30	ZnO	1	3	37	7以mqq00S	200ppm以下	5
9	85	70/30	Zn0	1	5	37	200ppin以下	200ppm#T	2
10	85	70/30	ZnD	7	10	37	200ppm以下	200ppm以下	5

[0035]

【表2】

実施何	CUNi 含有率 (wt%)	CuNi比	ガラス主席分	ガラス量	当政化物政	面抵抗 (mΩ/0)	TCR (25~150¢)	TCR (-55~25¢)	激激度 (Kg/0)
11	85	70/30	Žn0	10	5	40	200ppm以下	200ppm以下	2.2
12	85	70/30	∠n0	20	3	43	2ū0ppm#¥	200ppm以下	2.3
13	85	60/40	ZnO	1	3	45	200ppm以下	7以m以q00 2	2
14	90	70/30	ZnO	3	3	35	200ppm以下	7與mr.q00S	1.5
15	80	70/30	BaO	3	. 5	35	200ppm以下	41mqqq00S	1.5
16	85	70/30	BaD	1	5	37	200ppm以下	7以mq q00S	2
17	85	70/30	Ba0	10	5	40	T以mqq00S	不以mqy00S	2.2
18	80	70/30	ZnO, BaO	3	5	35	200ppin以下	7以mqu00S	1.5
19	85	70/30	ZnO, BaO	7	5	37	200ppinNT	7⊯mqq00S	5
50	85	70/30	ZnO, BaO	10	5	40	200ppm以下	7似mqq00S	2.2

[0036]

【表3】

比較例	CuNi 含有字 (wt%)	CuNi比	ガラス主成分	ガラス者	無酸化物量	画版 (mΩ/u)	TCR (25~150¢)	TCH (-55~250)	装油強度 (Kg/0)
1	85	70/30	Zn0	1	3	37	200ppm以 f	7加mid005	0.3
2	85	90/10	Zn0	7	3	10	500ppm	500ppm	5
3	85	50/50	ZnO	1	3	60	200ppm以下	7位mqti00 2	2

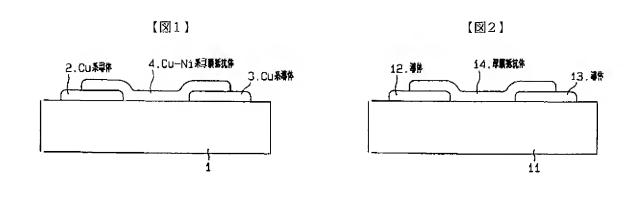
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態における厚膜基板の断面図。

【図2】 従来技術を説明するための厚膜基板の断面図。

【符号の説明】

1…セラミック基板、2…Cu系導体、3…Cu系導体、4…Cu-Ni系厚膜抵抗体。



フロントページの続き

(72)発明者 小林 健児 新潟市濁川3993番地 ナミックス株式会社 内